

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09071672 A**(43) Date of publication of application: **18 . 03 . 97**

(51) Int. Cl.

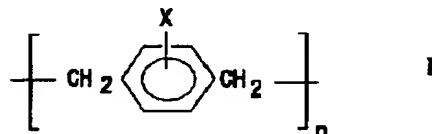
C08J 7/00
C08J 7/00
C08G 61/02

(21) Application number: **07230585**(71) Applicant: **FUJI ELECTRIC CO LTD**(22) Date of filing: **08 . 09 . 95**(72) Inventor: **KATO TSUTOMU**(54) **MODIFICATION OF POLYPARAXYLYLENE THIN FILM**

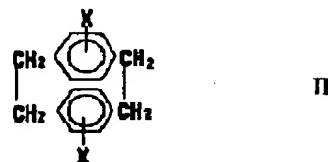
COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To modify a polyparaxylylene thin film at a low cost in high yield and especially enhance heat resistance of the thin film by fluorinating the polyparaxylylene thin film by a new method reacting with plasma gas consisting mainly of CF_4 .



SOLUTION: A gas consisting mainly of CF_4 is converted into plasma and the plasma is reacted with a thin film of a polyparaxylylene of formula I (X is H, a halogen, a hydrocarbon or a fluorocarbon). A gas having 100% CF_4 content or a mixed gas consisting of CF_4 and oxygen gas and containing $\leq 50\%$ oxygen content is preferably used as the gas consisting mainly of CF_4 . In the fluorinating reaction, the polyparaxylylene thin film is preferably heated to 150-180°C. Furthermore, the thin film of the polyparaxylylene of formula I is obtained by usually subliming diparaxylylene dimer of formula II at 150°C to afford a gas, heating the gas to 650°C to 700°C under reduced pressure of several ten mm Hg to provide a monomer free radical and attaching the monomer free radical to a substrate at a normal temperature.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71672

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 6		C 0 8 J 7/00	3 0 6
	CEZ			CEZ
C 0 8 G 61/02	NLF		C 0 8 G 61/02	NLF

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-230585

(22) 出願日 平成7年(1995)9月8日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 加藤 勉

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

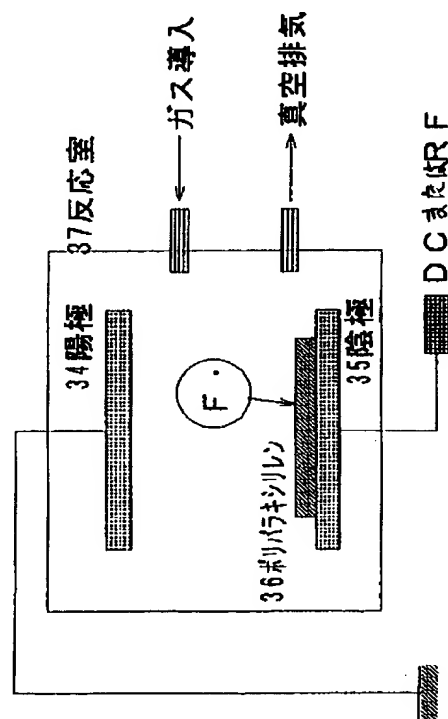
富士電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山口 巖

(54) 【発明の名称】 ポリパラキシリレン薄膜の改質方法

(57) 【要約】

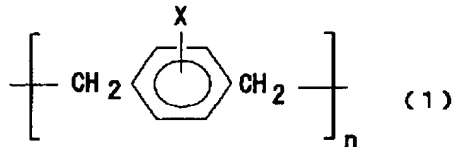
【課題】 ポリパラキシリレン薄膜を高い収率でフッ素化する。

【解決手段】 CF_4 を主成分とするガスをプラズマ化してポリパラキシリレン薄膜と反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項１】ＣＦ₄を主成分とするガスをプラズマ化し、一般式（１）に示されるポリパラキシリレンの薄膜と反応させることを特徴とするポリパラキシリレン薄膜の改質方法。

【化 1】



(一般式(1)において、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化フッ素基である。)

【請求項 2】請求項 1 に記載の改質方法において、CF₄ を主成分とするガスは CF₄ が 100% から酸素含有率 50% の範囲にあることを特徴とするポリパラキシレン薄膜の改質方法。

【請求項3】請求項1に記載の改質方法において、ポリパラキシリレン薄膜は加熱下に反応させることを特徴とするポリパラキシリレン薄膜の改質方法。

* 【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】この発明はＩＣチップやセンサの基板等の被覆に使用されるポリパラキシリレン薄膜の改質方法に係り、特に耐熱性を高めるポリパラキシリレン薄膜の改質方法に関する。

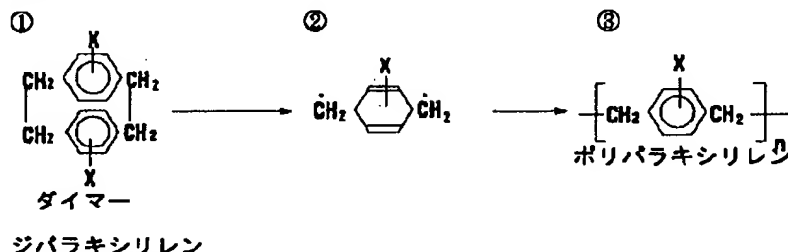
【 0 0 0 2 】

【従来の技術】ポリパラキシリレン誘導体薄膜はガスバリア性や電気絶縁性に優れているためにＩＣチップやセンサの基板に施されて防湿皮膜あるいは電気絶縁皮膜として利用される。特に塩素原子を導入した誘導体はガスバリア性が良好で防湿性が高い。また置換基を有しないポリパラキシリレン膜は電気絶縁性と耐熱性に優れる。

【0003】塩素で置換したポリパラキシリレン膜はその高いガスバリア性と良好な成膜性のために最も多く利用されている。ポリパラキシリレン薄膜は通常以下の蒸着重合により成膜される。

【 0 0 0 4 】

【化2】



【０００５】反応式（２）中のXは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化フッ素基である。反応は①ジパラキシリレン系ダイマを１５０℃で昇華させて気体にする工程。

②数10 mmHg の減圧下に気体を650ないし700℃に加熱し、モノマラジカルを作る工程。

【0006】③モノマラジカルを常温下で基板に付着させてポリパラキシリレンの高分子の膜を得る工程。の三つからなる。

図3は従来のポリパラキシリレン薄膜の製造装置を示す断面図である。昇華室31と熱分解室32と蒸着室33とから構成される。

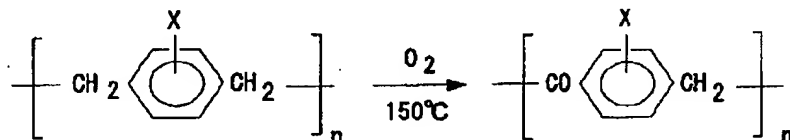
※【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記したポリパラキシリレン薄膜は耐熱性が低く、酸素雰囲気のもとで200℃以上の高温で使用されると分子構造の一部が酸化して脆くなる。そのためにポリパラキシリレン薄膜がシリコン等の熱膨張率の小さい素子に適用されている場合には亀裂が入りポリパラキシリレン薄膜の特長である防湿性や絶縁性が失われるという問題があった。

【0008】ポリパラキシリレンの酸化が以下に示される。

【 0 0 0 9 】

【化3】



【0010】高温におけるポリパラキシリレン薄膜の酸化の問題を防止するためにポリパラキシリレン分子主鎖のCH₂を予めフッ素化することが試みられた。しかしながらフッ素化のためにはSF₆ガスという毒性の強いガスを使用する必要があり、またフッ素化したジパラキ

シリレンはフッ素化されていないジパラキシリレンのコストの約10倍であり、一般の電子素子には適用することが困難であった。さらにフッ素化したポリパラキシリレンの薄膜は-45℃以下に冷却しないと収率を80%以上にすることが困難であった。

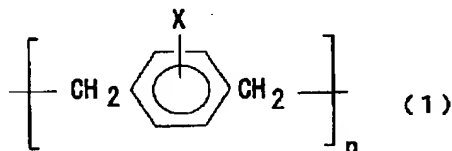
【0011】この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は、ポリパラキシリレン薄膜のフッ素化のための新規な改質方法を見いだして、低コスト、高収率のポリパラキシリレン薄膜の改質方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば CF_4 を主成分とするガスをプラズマ化し、一般式(1)に示されるポリパラキシリレンの薄膜と反応させるとすることにより達成される。

【0013】

【化4】

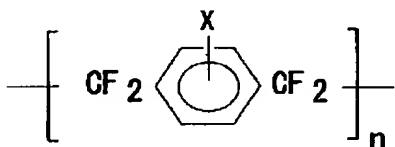


【0014】(一般式(1)において、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化フッ素基である。) 上述の発明において CF_4 を主成分とするガスは CF_4 が100%から酸素含有率50%の範囲にあること、またはポリパラキシリレン薄膜は加熱下に反応させることが有効である。

【0015】得られたフッ素化ポリパラキシリレンが以下に示される。

【0016】

【化5】



【0017】 CF_4 を主成分とするガスはプラズマ化するとフッ素ラジカル($F\cdot$)を生成しメチレン基 CH_2 の水素原子を置換する。酸素ガスを共存させるとフッ素ラジカル($F\cdot$)の生成効率が向上する。ポリパラキシリレン薄膜を加熱するとフッ素ラジカル($F\cdot$)の置換反応が促進される。

【0018】

【発明の実施の形態】ポリパラキシリレン薄膜を従来の蒸着重合の方法で成膜したのちに CF_4 を主成分とするガスをプラズマ化して発生したフッ素ラジカル($F\cdot$)を反応させる。プラズマガスとしては CF_4 100%のガスまたは CF_4 と酸素ガス O_2 の混合ガスが用いられる。混合ガスの場合には酸素の含有率は最大50%である。

【0019】ポリパラキシリレン薄膜は150ないし180℃の温度に加熱してフッ素化反応を行うのがよい。

【0020】

【実施例】

実施例1

図1はこの発明の実施例に係る改質装置を示す配置図である。反応室37の内部に陽極34と陽極35が配置されポリパラキシリレン36が陰極35の上に載置される。反応室37は真空排気され CF_4 を主成分とするガスが導入される。

【0021】シリコンウエファを蒸着室33に装着し、昇華室31にはビス(1-クロロ-パラキシリレン)ダイマを12g投入し蒸着室33を15mmHgに減圧してから昇華室の温度を170℃まで上昇させた。熱分解は690℃で行った。約1時間で蒸着が終了し、昇華室からポリパラキシリレン薄膜で被覆されたシリコンウエファを取り出した。

【0022】得られたシリコンウエファをプラズマエッチャの反応室37に載置し、減圧にしながら CF_4 ガスを導入しガス圧を0.8mmHgにした。シリコンウエファを150℃に加熱しプラズマ出力550Wで3分間処理した。得られた薄膜をX線光電子分光装置により元素の結合エネルギー分析を行った。図2はこの発明の実施例に係るフッ素化されたポリパラキシリレン薄膜のフッ素結合エネルギーを示す線図である。688eV付近にフッ素によるピークを観察することができる。

【0023】フッ素化されたポリパラキシリレン誘導体薄膜を200℃の空气中で2時間処理したが薄膜中への酸素の侵入は防止された。

実施例2

シリコンウエファを蒸着室33に装着し、昇華室31にはビスパラキシリレン)ダイマを12g投入し蒸着室33を15mmHgに減圧してから昇華室の温度を170℃まで上昇させた。熱分解は690℃で行った。約1時間で蒸着が終了し、昇華室からポリパラキシリレン薄膜で被覆されたシリコンウエファを取り出した。

【0024】得られたシリコンウエファをプラズマエッチャの反応室37に載置し、減圧にしながら CF_4 ガスと酸素ガスが4対1の混合ガスを導入し、ガス圧を0.8mmHgにした。シリコンウエファを180℃に加熱しプラズマ出力550Wで3分間処理した。得られた薄膜をX線光電子分光装置により元素の結合エネルギー分析を行った。688eV付近にフッ素によるピークを観察することができた。

【0025】フッ素化されたポリパラキシリレン誘導体薄膜を200℃の空气中で2時間処理したが薄膜中への酸素の侵入は防止された。

実施例3

シリコンウエファを蒸着室33に装着し、昇華室31にはビス(1-クロロ-パラキシリレン)ダイマを12g投入し蒸着室33を15mmHgに減圧してから昇華室の温度を170℃まで上昇させた。熱分解は690℃で行った。約1時間で蒸着が終了し、昇華室からポリパラキシリレン薄膜で被覆されたシリコンウエファを取り出した。

【0026】得られたシリコンウエファをプラズマエッチャの反応室37に載置し、減圧にしながら CF_4 ガスと酸素ガスが1対1の混合ガスを導入し、ガス圧を0.8mmHgにした。シリコンウエファを180℃に加熱しプラズマ出力550Wで3分間処理した。得られた薄膜をX線光電子分光装置により元素の結合エネルギー分析を行った。688eV付近にフッ素によるピークを観察することができた。

【0027】フッ素化されたポリパラキシリレン薄膜を200℃の空气中で2時間処理したが薄膜中への酸素の侵入は防止された。

比較例1

シリコンウエファを蒸着室33に装着し、昇華室31にはビス(1-クロロ-パラキシリレン)ダイマを12g投入し蒸着室33を15mmHgに減圧してから昇華室の温度を170℃まで上昇させた。熱分解は690℃で行った。約1時間で蒸着が終了し、昇華室からポリパラキシリレン薄膜で被覆されたシリコンウエファを取り出した。

【0028】得られたシリコンウエファをプラズマエッチャの反応室37に載置し、減圧にしながら CF_4 ガスと酸素ガスが5対6の混合ガスを導入し、ガス圧を0.8mmHgにした。シリコンウエファを180℃に加熱しプラズマ出力550Wで3分間処理した。得られた薄膜をX線光電子分光装置により元素の結合エネルギー分析を行った。688eV付近にフッ素によるピークを観察することができた。

*

*【0029】しかし得られた薄膜はプラズマガスによるエッチングがあり膜厚の減少が認められた。従って酸素ガスの濃度は50%以下であることが必要である。

【0030】

【発明の効果】この発明によれば CF_4 を主成分とするガスをプラズマ化し、ポリパラキシリレンの薄膜と反応させるので、プラズマ中に発生したフッ素ラジカルがメチレン基の水素と置換しフッ素化ポリパラキシリレンが高収率で得られる。またこの改質方法はレジストパターンニング用のプラズマエッチング装置を流用するので製造コストが安価になる。さらにこの方法はドライプロセスであり不純物の混入を防止でき、フッ素化の反応を制御し易いという長所がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る改質装置を示す配置図

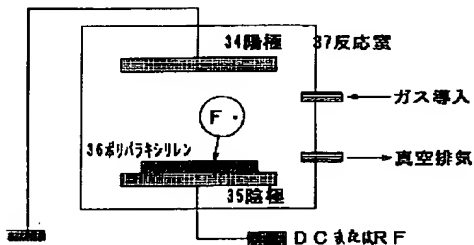
【図2】この発明の実施例に係るフッ素化されたポリパラキシリレン薄膜のフッ素結合エネルギーを示す線図

【図3】従来のポリパラキシリレン薄膜の製造装置を示す断面図

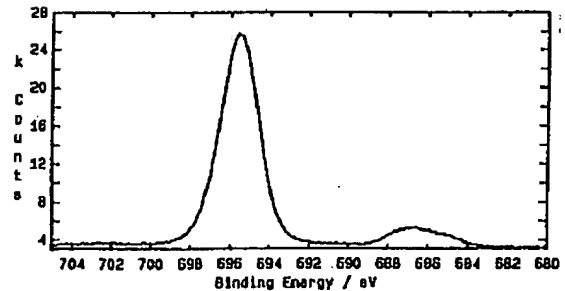
【符号の説明】

- | | |
|----|-----------|
| 31 | 昇華室 |
| 32 | 熱分解室 |
| 33 | 蒸着室 |
| 34 | 陽極 |
| 35 | 陰極 |
| 36 | ポリパラキシリレン |
| 37 | 反応室 |

【図1】



【図2】



【図3】

